

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-214139

(43)Date of publication of application : 07.08.2001

---

(51)Int.Cl. C09J 7/02  
B29C 63/40  
B65B 53/02  
G09F 3/04  
// B29K105:02

---

(21)Application number : 2000-026264 (71)Applicant : C I KASEI CO LTD  
KONISHI CO LTD  
(22)Date of filing : 03.02.2000 (72)Inventor : SATANI SHOICHI  
TAYA NAOKI  
HAYASHI KOJI

---

## (54) THERMALLY SHRINKABLE ADHESIVE COVERING MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermally shrinkable adhesive covering material which, when formed into a tube and put on an adherend, e.g. a glass bottle, is thermally shrunk without causing any trouble and covers the adherend and which, when heated further, completely adheres to the adherend.

SOLUTION: This covering material comprises a thermally shrinkable film which has an adhesive layer formed on its one surface to be brought into contact with an adherend. The adhesive layer is formed from an adhesive which, when the material in the shape of a tube is put on an adherend and heated to be shrunk, maintains its tackfreeness until the material is brought into contact with the surface of the adherend and which, when heated further after brought into contact with the adherend, exhibits pressure-sensitive adhesiveness.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-214139

(P2001-214139A)

(43) 公開日 平成13年8月7日 (2001.8.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 J 7/02		C 0 9 J 7/02	Z 4 F 2 1 1
B 2 9 C 63/40		B 2 9 C 63/40	4 J 0 0 4
B 6 5 B 53/02		B 6 5 B 53/02	H
G 0 9 F 3/04		G 0 9 F 3/04	C
// B 2 9 K 105: 02		B 2 9 K 105: 02	
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-26264 (P2000-26264)

(22) 出願日 平成12年2月3日 (2000.2.3)

(71) 出願人 000106726

シーアイ化成株式会社

東京都中央区京橋1丁目18番1号

(71) 出願人 000105648

コニシ株式会社

大阪府大阪市中央区道修町1丁目6番10号

(72) 発明者 佐谷 昭一

東京都中央区京橋一丁目18番1号 シーア

イ化成株式会社内

(74) 代理人 100071825

弁理士 阿形 明 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱収縮性接着被覆材

(57) 【要約】

【課題】 被覆材を筒状にしてガラスびんなどの被着体に装着したときに、支障なく熱収縮して、被覆材が被着体に被着し、さらに加熱すると完全に接着しうる熱収縮性接着被覆材を提供する。

【解決手段】 被着体と接する表面に接着剤層を有する熱収縮性フィルムからなる被覆材であって、該接着剤層が該被覆材を筒状に成形して被着体に装着し、加熱、収縮させたとき、それが該被着体表面に密着するまでは非粘着性を維持し、密着後さらに昇温させることにより粘着性を発現する接着剤により形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 被着体と接する表面に接着剤層を有する熱収縮性フィルムからなる被覆材であって、該接着剤層が該被覆材を筒状に成形して被着体に装着し、加熱、収縮させたとき、それが該被着体表面に密着するまでは非粘着性を維持し、密着後さらに昇温させることにより粘着性を発現する接着剤により形成されていることを特徴とする熱収縮性接着被覆材。

【請求項2】 熱収縮性フィルムが一軸延伸ポリオレフィン系フィルムである請求項1記載の熱収縮性接着被覆材。 10

【請求項3】 接着剤層が収縮温度以下では非粘着性で、それ以上の温度で接着性になる接着剤により形成されている請求項1又は2記載の熱収縮性接着剤。

【請求項4】 接着剤がポリウレタン系樹脂接着剤である請求項3記載の熱収縮性接着被覆材。

【請求項5】 ポリウレタン系樹脂接着剤が架橋剤を含有したポリウレタンエマルジョンの塗布乾燥物である請求項4記載の熱収縮性接着被覆材。

【請求項6】 架橋剤がカルボジイミド化合物である請求項5記載の熱収縮性接着被覆材。 20

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガラスびんのような容器に装着するラベルとして有用で、かつガラスびんの表面保護及び破裂時の破片飛散を防止する効果のある熱収縮性接着被覆材に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】被着体と接する表面に接着剤層を有する熱収縮性フィルムからなる被覆材は知られている（実公 30 昭53-24845号公報、実開昭64-15270号公報）。しかしながら、これまでの接着剤層をもつ被覆材は、熱収縮と同時に又はその前に被着体に接着するため、筒状に成形してガラスびんのような被着体に装着すると、被覆材に折れ目やしわを生じ、場合によっては装着ができなくなる欠点があった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、被覆材を筒状にしてガラスびんなどの被着体に装着したときに、支 40 障なく熱収縮して、被覆材が被着体に被着し、さらに加熱すると完全に接着しうる熱収縮性接着被覆材を提供することを目的としてなされたものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、熱収縮性接着被覆材について鋭意研究を重ねた結果、接着層を形成する接着剤として熱収縮により被覆材を被着体に密着させるまでは、実質上非粘着性であり、熱収縮温度よりもさらに高い温度で粘着性となる接着剤を用いることにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0005】すなわち、本発明は、被着体と接する表面に接着剤層を有する熱収縮性フィルムからなる被覆材であって、該接着剤層が該被覆材を筒状に成形して被着体に装着し、加熱、収縮させたとき、それが該被着体表面に密着するまでは非粘着性を維持し、密着後さらに昇温させることにより粘着性を発現する接着剤により形成されていることを特徴とする熱収縮性接着被覆材を提供するものである。ここで、非粘着性とは、指触したときにベタツキを感じるものがなく、また2枚の被覆材の接着剤層面を重ね合わせて圧着後に剥離可能な状態を維持する性質をいう。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明の熱収縮性接着被覆材は、熱収縮性フィルムとその被着体に接する表面に設けられた接着剤層からなっている。この熱収縮性フィルムの素材としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂などの透明樹脂が用いられるが、接着剤層を被着体に完全に接着させる温度に十分に耐えうるという素材という点でポリオレフィン系樹脂、特に融点130℃以上のポリプロピレン系樹脂が好ましい。また、リターナブルボトルとしては、耐アルカリ性試験においてポリスチレン系樹脂は白濁するし、ポリエステル系樹脂は割れを生じるので使用することができず、ポリオレフィン系樹脂のみが使用可能である。

【0007】本発明被覆材のフィルム基材は、単層でも複層でもよいが、少なくとも3層構造とし、外層をポリプロピレン、エチレン-プロピレンランダム共重合体、エチレン-ブテン-プロピレン共重合体などの融点130℃以上のポリプロピレン系樹脂で、かつ中間層を融点130℃未満のポリオレフィン系樹脂で形成するのが好ましい。このように中間層を融点130℃未満のポリオレフィン系樹脂で形成することにより、加熱収縮率を向上させることができる。融点が130℃未満のポリオレフィン系樹脂としては、ブテン-プロピレン共重合体、低融点エチレン-ブテン-プロピレン共重合体などのポリプロピレン系樹脂、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリブテン系樹脂、環状オレフィン系樹脂などが用いられる。ポリエチレン系樹脂の様に外層のポリプロピレン系樹脂との接着性に劣る場合、両者の間にさらにポリエチレン系樹脂とポリプロピレン系樹脂の混合物よりなる接着層を設けることもできる。

【0008】上記のような多層構造とする場合、中間層には収縮特性を改善するために石油樹脂を添加することが好ましい。この石油樹脂としては、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素、水素添加炭化水素などがあり、これらは1～40重量%の範囲で配合される。

【0009】このフィルム基材中には、必要に応じて、紫外線吸収剤、光安定剤例えばヒンダードアミン系化合物を含有させることができる。特にリターナブルボトル 50

に対して用いる場合は、耐候性を確保するために、これらの添加剤を含ませることが必要である。

【0010】本発明被覆材においては、フィルム基材の厚みを20～100 $\mu$ mの範囲内で選ぶのが好ましい。これよりも厚みが薄いと破れや傷を生じやすく、ガラスびんなどの被着体の表面保護、破片飛散防止、被覆材の印刷面保護などの効果が十分に得られないし、またこれよりも厚くなると熱収縮性が阻害される。この被覆材は筒状に形成したとき横方向に収縮するように、横方向に一軸延伸されていることが必要である。この延伸倍率としては5～10倍の範囲が適当である。このフィルム基材は、その少なくとも片面、接着剤層と接する面又は印刷面が、粗面化処理、例えばコロナ処理により、表面張力400 $\mu$ N/cm以上に調整されているのが好ましい。

【0011】次に、熱収縮性フィルムの被着体と接する表面に設けられる接着剤層を形成する接着剤としては、リターナブルボトル用の場合は、耐アルカリ性、耐酸性、耐アルコール性の良好なポリウレタン系接着剤が好ましいが、それ以外の用途においては、他の接着剤、例えばポリエステル系接着剤も用いることができる。ポリウレタン系接着剤は、通常その水溶液又は水性分散液、すなわちポリウレタンエマルジョンとして用いられるが、このポリウレタンエマルジョンは、陰イオン電荷、陽イオン電荷を有するイオン型ポリウレタンエマルジョン又は水酸基をもつノニオン型ウレタンエマルジョンからなっている。

【0012】本発明における接着剤層の形成には、このようなポリウレタンエマルジョンを単独で用いてもよいが、通常は他のポリマーエマルジョン、粘着性付与樹脂、増粘剤、湿潤剤、可塑剤、有機溶剤などを任意に選択して配合したものが用いられる。

【0013】本発明における接着剤層を形成するためのポリウレタンエマルジョンは、例えば、カルボキシル基を有する芳香族ポリエステルポリオールと過剰のヘキサメチレンジイソシアネートのようなポリイソシアネートを有機溶媒中でウレタン形成反応させたのち、ジアミン類で分子鎖長処理させ、次いで低分子アミン類で中和し、水を加えて共沸蒸留で有機溶媒を除くことにより調製することができる。その他、特開平5-97962号公報、特開平8-225780号公報、特開平8-337767号公報に記載されている方法を参考にして調製することもできる。

【0014】さらに、これらのポリウレタンエマルジョンは市販品として入手することもできる。このような市販品としては、ディスバコールU-42、同U-53、同U-54、同KA-8481、同KA-8584（以上、住友バイエルウレタン社の商品名）、ハイドランHW-111、同HW-311、同HW-333、同HW-337、同HW-350、同HW-374、同AP-

20、同AP-40F、同AP-60LM、同AP-80（以上、大日本インキ化学工業社の商品名）、サンブレUXA-3005、同UXA-306、同UX-312（以上、三洋化成工業社の商品名）、スーパーフレックス107M、同110、同126、同130、同150、同160、同300、同361、同370、同410、同420、同460、同700、同760、同820（以上、第一工業製薬社の商品名）などを挙げることができる。

10 【0015】次に、これらのポリウレタンエマルジョンを水性加工釜に仕込み、アクリルポリマー水分散液、エチレン酢酸ビニルポリマー水分散液のようなポリマー水分散液、ロジンエステルのような粘着性付与樹脂、ポリビニルアルコールのような増粘剤、コハク酸エステルのような湿潤剤、アジピン酸ジエステルのような高沸点有機溶剤を適宜選択して配合する。

【0016】上記のポリウレタンエマルジョンとしては、カルボキシル基、スルホン酸基のような分子内に陰イオン電荷を有する、いわゆるアニオン型ポリウレタンエマルジョンが、貯蔵時の安定性及び加工適性の点で好ましい。この中でもカルボキシル基を有するものが接着性及び使用される架橋剤との反応性の点で最も好ましい。

【0017】ポリウレタンエマルジョンの主成分は、ポリオール類としてポリエーテルポリオール、芳香族ポリエステルオール、脂肪族ポリエステルオールから選択した1種以上のポリオールと、ポリイソシアネート類としてヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートのような脂肪族ポリイソシアネート、ジフェニルメタレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネートのような芳香族ポリイソシアネートから選択した1種以上のポリイソシアネートをウレタン形成反応させて得られるポリマーである。この中で、ポリオールとして芳香族ポリエステルオール、脂肪族ポリエステルオールと、ポリイソシアネートとして脂肪族ポリイソシアネートを主成分とする芳香族ポリエステル型ウレタンポリマー、脂肪族ポリエステル型ウレタンポリマーが基材フィルムへの密着性がよいという点で好ましい。この中で本発明の諸機能を与える最も好ましいウレタンポリマーは、芳香族ポリエステル型ウレタンポリマーである。特に、カルボキシル基を有するアニオン型ポリウレタンエマルジョンであって、ポリマーが芳香族ポリエステル型ウレタンポリマーである場合が最も好ましい。このポリウレタンエマルジョンを主成分とする接着剤としてボンドCVC880（コニシ社製、商品名）が市販されている。

【0018】本発明の接着剤層を形成させる場合、上記のポリウレタンエマルジョンにエポキシ化合物、アジリジン化合物、ポリイソシアネート化合物、カルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物のような架橋剤を配合し

て用いるのが好ましい。この場合の架橋剤の配合量は、ウレタンポリマー分100重量部に対し、純分として0.1~50重量部配合する。本発明の諸機能を与える好ましい領域は0.2~30重量部である。その中で、熱接着性と耐水性を考慮した最適領域は0.5~15重量部である。

【0019】この際に用いられる架橋剤の具体例としては、ビスフェノールA型又はF型エポキシ樹脂、多価アルコールのポリグリシジルエーテル、N, N, N, 'N'-テトラグリシジルメタキシリレンジアミン、ソルビトールE O付加物のポリグリシジルエーテルなどのエポキシ化合物、2, 2'-ビスヒドロキシメチルブタノール-トリス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、ジフェニルメタン-ビス-4, 4'-N, N'-ジエチレンウレアなどのアジリジン化合物、トリイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、クルードMDI、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、メタキシレンジイソシアネート(XDI)、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートや上記物質の変性物などのポリイソシアネート化合物、ジソプロピルカルボジイミド、ジシクロヘキシルカルボジイミド、芳香族ジイソシアネートの脱二酸化炭素縮合反応によって得られるポリカルボジイミドなどのカルボジイミド化合物がある。また、市販品としてはUCAR LNK XL-29SE(Union Carbide社の商品名)、Stabaxol(Rein Chemie社の商品名)、カルボジライト(日清紡社の登録商標名)やエポクロス(日本触媒社の商品名)がある。この中でエポキシ化合物と、カルボジイミド化合物が反応性及び接着性の点で好ましい。この中で本発明の諸機能を与える最も好ましい化合物はカルボジイミド化合物である。

【0020】本発明の接着剤層を形成するには、場合により架橋剤を含有するポリウレタンエマルジョンを、グラビア印刷、スクリーン印刷、マイクログラビア、リバース、コンマコーターなどにより熱収縮性フィルムの被着体に接する側になる表面に塗布する。この際の塗布量としては、固形分として0.3~8g/m<sup>2</sup>、好ましくは0.5~5g/m<sup>2</sup>、さらに好ましくは1~3g/m<sup>2</sup>の範囲で選ばれる。これよりも少ないと十分な接着性能が発現できないし、多過ぎると常温での非粘着性を阻害するばかりでなく、被着体に接着したのち水分が接着層に浸透して耐アルカリ性が低下する。

【0021】本発明の被覆材に印刷層を設ける場合は、フィルム基材と接着剤層との間に設けるのが好ましいが、所望ならば接着剤層と反対側の表面に設けることもできる。ただし、リターナブルボトル用としては、印刷層が耐アルカリ性、耐酸性及び耐アルコール性を欠くため、印刷層をフィルム基材と接着剤層との間に設けることが必要である。

【0022】また、被着体に装着する場合、リターナブルボトルについては、80℃で4%水酸化ナトリウム水溶液に5時間浸せきしても、白化、剥離、縮みを生じない耐アルカリ性、pH3の塩酸水溶液に24時間浸せきしても白化、剥離、縮みを生じない耐酸性及びエタノール20%と水80%の混合溶液に24時間浸せきしても白化、剥離、縮みを生じない耐アルコール性が要求されるので、接着面に水が侵入しないように、全面接着を採用することが必要である。このようにして、フィルム基材に接着剤を塗布したのち、通常60~70℃の温度において乾燥させて、接着剤層を形成させる。

【0023】本発明の熱収縮性接着被覆材の加熱収縮率は、100℃において、横方向(主収縮方向)が30%以上、縦方向(主収縮方向と垂直の方向)が15%以下、好ましくは横方向40%以上、縦方向10%以下になるように選ばれる。

【0024】

【実施例】次に実施例により、さらに詳細に説明する。なお、各例中の物性の測定は以下の方法で行った。

【0025】(1) 熱収縮率

被覆材から試料を100mm平方に切り取り、これを100℃のグリセリン浴に30秒間浸せき後、ただちに冷水中に移し、縦方向及び横方向の長さL(mm)を測定し、次の式に従って計算した。

$$\text{熱収縮率}(\%) = (100 - L) / 100 \times 100 = 100 - L$$

【0026】(2) 非粘着性

100mm平方に裁断された2枚の被覆材を接着剤層が向かい合うように重ね合わせ、同じ大きさの2枚のガラス板に挟んで上から10g/cm<sup>2</sup>の荷重を印加しながら、40℃で24時間放置する。次いで、23℃に2時間保持した後、2枚のフィルムを剥離し、以下の基準で評価した。

○: 抵抗なく剥離

△: 抵抗はあるが剥離可能

×: 接着して剥離不可

【0027】(3) 接着性

100mm平方に裁断された被覆材を、ガラス板に接着剤層を介して貼り合わせ、50g/cm<sup>2</sup>の荷重を印加しながら、温度を変えて10分間加熱したのち、23℃に冷却し、2時間放置する。次いで、フィルムをガラス板から剥離した。上記の加熱を60~120℃の範囲で10℃間隔で行い、接着して剥離不能となる温度を求め、その最低温度を接着温度とし、以下の基準で評価した。

○: 接着温度が100℃以上

△: 接着温度が80~90℃

×: 接着温度が70℃以下

【0028】(4) ガラスびん装着性

接着剤層を内側にして封筒状にした被覆材を、ガラスび

んの熱収縮フィルム装着ラインを用いて実装着した。その場合のフィルム温度は約90℃であった。この結果を観察し、以下の基準で評価した。

○：問題なく装着可能で、しわ及び折れ目なし

△：装着可能だが、しわ、折れ目発生

×：装着不可

#### 【0029】(5) 耐アルカリ性

被覆材をガラスびんに熱収縮させて装着後、120℃で10分間熱処理したガラスびんを、80℃の4%水酸化ナトリウム水溶液に5時間浸せきし、水洗後、白化、剥離、縮みの有無を観察し、以下の基準により評価した。

○：白化、剥離、縮みがなく外観良好

△：若干の白化、剥離、縮みあり

×：白化、剥離、縮みがあり、外観不良

#### 【0030】(6) 耐酸性

被覆材をガラスびんに熱収縮させて装着後、120℃で10分間熱処理したガラスびんを、PH3の塩酸水溶液に24時間浸せきし、水洗後、白化、剥離、縮みの有無を観察し、(5)と同様の基準で評価した。

#### 【0031】(7) 耐アルコール性

被覆材をガラスびんに熱収縮させて装着後、120℃で10分間熱処理したガラスのびんを、20%エタノール/80%水混合液に24時間浸せきし、水洗後、白化、剥離、縮みの有無を観察し、(5)と同様の基準で評価した。

#### 【0032】実施例1

中間層を構成するポリプロピレン系共重合樹脂を主成分とする樹脂組成物として、エチレンが4.6モル%のエチレン-プロピレンランダム共重合体(融点135℃)38重量%、ブテンが22.7モル%のブテン-プロピレンランダム共重合体(融点128℃)38重量%、ポリブテン樹脂(三井化学社製、商品名「タフマーM-2481」、融点75℃)4重量%、石油樹脂(荒川化学社製、商品名「アルコンP-140」、融点140℃)20重量%を、両表面層として上記のエチレン-プロピレンランダム共重合体を使用し、それぞれ別々の押出機から、3層となるように200℃でTダイより押し出し、40℃の冷却ロールで冷却固化させたのち、60℃で横方向に8倍テンター延伸し、引き続き同テンター内で横方向に8%弛緩させつつ、55℃で5秒間アニールし、厚さが50μmの熱収縮性オレフィン系フィルムを得た(各層の厚さは5μm/40μm/5μm)。次いで、このフィルムの片面をコロナ処理を施した。処理面の表面張力は430μN/cmであった。このフィルムのコロナ処理面に通常の印刷を行った後、印刷面に、ウレタ

ン系エマルジョン(コニシ社製、商品名「ボンドCVC880」)100重量部に対してカルボジイミド系架橋剤(コニシ社製、商品名「架橋剤D」)10重量部とレベリング剤(旭硝子社製、商品名「サーフロン141」)0.2重量部を添加して混合した接着剤溶液をグラビアロール(版深32μ、180メッシュ)で塗布、60℃で乾燥して接着剤付き熱収縮性オレフィンフィルムを得た。接着剤の塗布量は固形分として1.5g/m<sup>2</sup>であった。このフィルムの物性を表1に示す。

#### 【0033】実施例2

実施例1において、塗布する接着剤溶液の処方のカルボジイミド系架橋剤を添加しない以外はすべて実施例1と同様にして接着剤付き熱収縮性オレフィンフィルムを得た。接着剤の塗布量は固形分として1.4g/m<sup>2</sup>であった。このフィルムの物性を表1に示す。

#### 【0034】実施例3

実施例1において、塗布する接着剤溶液の処方のウレタン系エマルジョン(コニシ社製、商品名「ボンドCVC880」)100重量部の代わりにポリエステル系エマルジョン(大日本インキ化学工業社製、商品名「ファインテックスES-2200」)100重量部を用いた以外はすべて実施例1と同様にして接着剤付き熱収縮性オレフィンフィルムを得た。接着剤の塗布量は固形分として1.5g/m<sup>2</sup>であった。このフィルムの物性を表1に示す。

#### 【0035】比較例1

実施例1において、塗布する接着剤溶液の処方のウレタン系エマルジョン(コニシ社製、商品名「ボンドCVC880」)100重量部の代わりにアクリル系粘着エマルジョン(コニシ社製、商品名「ボンドCE560」)100重量部を用いた以外はすべて実施例1と同様にして接着剤付き熱収縮性オレフィンフィルムを得た。接着剤の塗布量は固形分として1.6g/m<sup>2</sup>であった。このフィルムの物性を表1に示す。

#### 【0036】比較例2

実施例1において、塗布する接着剤溶液の処方のウレタン系エマルジョン(コニシ社製、商品名「ボンドCVC880」)100重量部の代わりにEVA系エマルジョン(中央理化学工業社製、商品名「リカボンドアクアテックスEC-3200」)100重量部を用いた以外はすべて実施例1と同様にして接着剤付き熱収縮性オレフィンフィルムを得た。接着剤の塗布量は固形分として1.5g/m<sup>2</sup>であった。このフィルムの物性を表1に示す。

#### 【0037】

【表1】

		実 施 例			比 較 例	
		1	2	3	1	2
熱収縮率(%)	横方向	51	51	51	51	51
	縦方向	5	5	5	5	5
非粘着性		○	○	○	×	○
接着性		○	○	○	×	△
ガラスびん装着性		○	○	○	×	△
耐アルカリ性		○	×	×	×	×
耐酸性		○	△	×	×	△
耐アルコール性		○	×	△	×	×

【0038】

【発明の効果】本発明の熱収縮性接着被覆材は、例えば、筒状に成形してガラスびんに装着する際、加熱により支障なく熱収縮して、ガラス表面に被着し、さらに加\*

\*熱すると、完全に接着することができる上に、耐アルカリ性、耐酸性、耐アルコール性を有するので、特にリターナブルガラスボトル用として好適である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 田矢 直紀  
東京都中央区京橋一丁目18番1号 シーアイ化成株式会社内

(72)発明者 林 幸治  
埼玉県浦和市西堀5丁目3番35号 コニシ株式会社内

Fターム(参考) 4F211 AD09 AE01 AG08 AH55 SA11  
SC01 SD04 SG01 SG04 SN06  
SN13 SP21 SP40  
4J004 AA14 AA17 AB03 CA04 CC02  
FA01 FA06

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]When it was covering material which consists of a heat contraction nature film which has an adhesives layer on the surface which touches adherend, and this adhesives layer fabricates this covering material to tubed, adherend is equipped and it is made to heat and contract, Heat contraction nature adhesion coating material currently forming by adhesives which reveal adhesiveness by maintaining non cohesiveness until it sticks to this adherend surface, and carrying out temperature up further after adhesion.

[Claim 2]The heat contraction nature adhesion coating material according to claim 1 whose heat contraction nature film is a uniaxial-stretching polyolefin system film.

[Claim 3]The heat contraction nature adhesives according to claim 1 or 2 in which an adhesives layer is formed by non cohesiveness below at contraction temperature by adhesives which become an adhesive property at temperature beyond it.

[Claim 4]The heat contraction nature adhesion coating material according to claim 3 whose adhesives are polyurethane system resin adhesive.

[Claim 5]The heat contraction nature adhesion coating material according to claim 4 which is the spreading dry matter of a polyurethane emulsion in which polyurethane system resin adhesive contained a cross linking agent.

[Claim 6]The heat contraction nature adhesion coating material according to claim 5 whose cross linking agent is a carbodiimide compound.

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention is useful as a label with which a container like a glass bottle is equipped, and relates to the effective heat contraction nature adhesion coating material which prevents the surface protection of a glass bottle, and fragment scattering at the time of a burst.

[0002]

[Description of the Prior Art]The covering material which consists of a heat contraction nature film which has an adhesives layer on the surface which touches adherend is known (JP,53-24845,Y, JP,64-15270,U). However, in order the covering material with an old adhesives layer is simultaneous with heat contraction or to paste it up on adherend before that, when it fabricated to tubed and adherend like a glass bottle was equipped, a crease and wrinkles were produced in covering material and there was a fault where wearing becomes impossible depending on the case.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]When covering material is made tubed and adherends, such as a glass bottle, are equipped with it, heat contraction of this invention is carried out convenient, covering material laminates it on adherend, and if it heats further, it will be made for the purpose of providing the heat contraction nature adhesion coating material which can be pasted up thoroughly.

[0004]

[Means for Solving the Problem]Until it sticks covering material to adherend by heat contraction as adhesives which form a glue line, as a result of this invention persons' repeating research wholeheartedly about heat contraction nature adhesion coating material, It was parenchyma top non cohesiveness, and by using adhesives which serve as adhesiveness at a

temperature still higher than temperature of heat shrinkage, it finds out that that purpose can be attained and came to make this invention based on this knowledge.

[0005]Namely, when this invention was covering material which consists of a heat contraction nature film which has an adhesives layer on the surface which touches adherend, this adhesives layer fabricates this covering material to tubed, adherend is equipped and it is made to heat and contract, Non cohesiveness is maintained until it sticks to this adherend surface, and heat contraction nature adhesion coating material currently forming by adhesives which reveal adhesiveness is provided by carrying out temperature up further after adhesion. Here, non cohesiveness means character not to sense smeariness when finger touch is carried out, and to pile up an adhesives stratification plane of covering material of two sheets, and to maintain a state where it can exfoliate after sticking by pressure.

[0006]

[Embodiment of the Invention]The heat contraction nature adhesion coating material of this invention consists of an adhesives layer provided in the surface which touches a heat contraction nature film and its adherend. As a raw material of this heat contraction nature film, although transparent resin, such as polyolefin system resin, polystyrene system resin, and polyester system resin, is used, Polyolefin system resin, especially a polypropylene resin with a melting point of not less than 130 °C are preferred in respect of the raw material that the temperature which pastes up an adhesives layer on adherend thoroughly can fully be borne. As a reuse bottle, polystyrene system resin becomes cloudy in an alkali resistance test, since polyester system resin produces a crack, it cannot be used, but it is usable only in polyolefin system resin.

[0007]Although a monolayer or a double layer may be sufficient as the film base of this invention covering material, it considers it as a three-tiered structure at least, It is a polypropylene resin with a melting point of not less than 130 °C of polypropylene, an ethylene-propylene random copolymer, an ethylene-butene-propylene copolymer, etc. about an outer layer, and it is preferred to form an interlayer with polyolefin system resin with a melting point of less than 130 °C. Thus, heat shrinkage can be raised by forming an interlayer with polyolefin system resin with a melting point of less than 130 °C. The melting point as polyolefin system resin below 130 °C, Polypropylene resins, such as a butene-propylene copolymer and a low melting point ethylene-butene-propylene copolymer, low density polyethylene, linear low density polyethylene, an ethylene-vinylacetate copolymer, polybutene system resin, cyclic olefin system resin, etc. are used. When inferior to an adhesive property with the polypropylene resin of an outer layer like polyethylene system resin, the glue line which consists of a mixture of polyethylene system resin and a polypropylene resin further can also be provided among both.

[0008]When considering it as the above multilayer structure, in order to improve shrink

characteristics to an interlayer, it is preferred to add petroleum resin. As this petroleum resin, there are aliphatic hydrocarbon, alicyclic hydrocarbon, hydrogenation hydrocarbon, etc., and these are blended in 1 to 40% of the weight of the range.

[0009]An ultraviolet ray absorbent and light stabilizer, for example, a hindered amine system compound, can be made to contain in this film base if needed. When using especially to a reuse bottle, in order to secure weatherability, it is required to include these additive agents.

[0010]In this invention covering material, it is preferred to choose the thickness of a film base within the limits of 20-100 micrometers. If it will be easy to produce a tear and a crack if thickness is thinner than this, and effects, such as a surface protection of adherends, such as a glass bottle, fragment preventing scattering, and printing surface protection of covering material, are not fully acquired and it becomes thicker than this, heat contraction nature will be checked. This covering material needs to carry out uniaxial stretching in a transverse direction so that it may contract in a transverse direction, when it forms in tubed. As this draw magnification, 5 to 10 times as many ranges are suitable. As for this film base, it is preferred that the field or printing surface which touches at least that one side and an adhesives layer is adjusted with the surface roughening process, for example, corona treatment, more than surface tension N/cm of 400micro.

[0011]Next, as adhesives which form the adhesives layer provided in the surface which touches the adherend of a heat contraction nature film, In for reuse bottles, the good polyurethane adhesive of alkali resistance, acid resistance, and alcohol resistance is preferred, but it can use in the other use, other adhesives, for example, polyester system adhesives. Although polyurethane adhesive is usually used as the solution or aqueous dispersion liquid, i.e., a polyurethane emulsion, This polyurethane emulsion consists of a Nonion type urethane emulsion with the ionic form polyurethane emulsion or hydroxyl group which has a negative ion electric charge and a positive ion electric charge.

[0012]Although such a polyurethane emulsion may be independently used for formation of the adhesives layer in this invention, what chose arbitrarily other polymer emulsions, adhesive grant resin, the thickener, the wetting agent, the plasticizer, the organic solvent, etc., and usually blended them is used.

[0013]The polyurethane emulsion for forming the adhesives layer in this invention, For example, after carrying out the urethane formation reaction of polyisocyanate like the aromatic polyester polyol which has a carboxyl group, and superfluous hexamethylene di-isocyanate in an organic solvent, It can prepare by carrying out chain length processing by diamine, neutralizing by low molecule amines subsequently, adding water, and removing an organic solvent by azeotropic distillation. In addition, the method indicated to JP,5-97962,A, JP,8-225780,A, and JP,8-337767,A can be referred to, and can also be prepared.

[0014]These polyurethane emulsions can also be obtained as a commercial item. As such a

commercial item, it is the DISUPA call U-42, said U-53, said U-54, the KA-8481, and the KA-8584 (above). The trade name of the Sumitomo Beyer urethane company, hide run HW-111, the HW-311, the HW-333, the HW-337, the HW-350, the HW-374, the AP-20, the AP-40F, The AP-60LM, the AP-80 (above, trade name of Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), Sun Plane UXA-3005, the UXA-306, the UX-312 (above) the trade name of Sanyo Chemical Industries, Ltd., and the super flex time 107M -- said -- 110 -- said -- 126 -- said -- 130 -- said -- 150 -- said -- 160 -- said -- 300 -- said -- 361 -- said -- 370 -- said -- 410 -- said -- 420 -- said -- 460 -- said -- 700 -- said -- 760 -- said -- 820 (above) The trade name of Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., etc. can be mentioned.

[0015] Teach these polyurethane emulsions to an aqueous processing iron pot, and Next, an acrylic polymer water dispersion, A polymer water dispersion like an ethylene acetic acid vinyl polymer water dispersion, adhesive grant resin like rosin ester, a thickener like polyvinyl alcohol, a wetting agent like succinate, and a high boiling point organic solvent like di-ester adipate are chosen suitably, and are blended.

[0016] What is called an anionic form polyurethane emulsion that has a negative ion electric charge in intramolecular like a carboxyl group and a sulfonic group as the above-mentioned polyurethane emulsion is preferred in respect of the stability at the time of storage, and processing suitability. What has a carboxyl group also in this is the most preferred in respect of [ with an adhesive property and the cross linking agent used ] reactivity.

[0017] One or more sorts of polyols which chose the main ingredients of the polyurethane emulsion from all [ aromatic polyester / polyether polyol and ] and all [ aliphatic polyester ] as polyols, Aliphatic series polyisocyanate like hexamethylene di-isocyanate and isophorone diisocyanate as polyisocyanates, It is polymer produced by making carry out the urethane formation reaction of one or more sorts of polyisocyanates chosen from aromatic polyisocyanate like diphenylmethane diisocyanate and toluene diisocyanate. In this, as polyol, all [ aromatic polyester ] and all [ aliphatic polyester ], Aromatic polyester type urethane polymer and aliphatic polyester type urethane polymer which use aliphatic series polyisocyanate as the main ingredients as polyisocyanate are preferred at the point that the adhesion of substrate FIRUMUHE is good. The most desirable urethane polymer that gives many functions of this invention in this is aromatic polyester type urethane polymer. It is an anionic form polyurethane emulsion which has a carboxyl group especially, and the case where polymer is aromatic polyester type urethane polymer is the most preferred. Bond CVC880 (the Konishi make, trade name) is marketed as adhesives which use this polyurethane emulsion as the main ingredients.

[0018] When making the adhesives layer of this invention form, it is preferred to blend and use a cross linking agent like an epoxy compound, an aziridine compound, a polyisocyanate compound, a carbodiimide compound, and an oxazoline compound for the above-mentioned

polyurethane emulsion. The loadings of the cross linking agent in this case carry out 0.1-50 weight-section combination as purity to urethane polymer part 100 weight sections. The desirable field which gives many functions of this invention is 0.2 to 30 weight section. The optimum region which took into consideration the heat adhesive property and the water resisting property in it is 0.5 to 15 weight section.

[0019]In this case, as an example of the cross linking agent used, A bisphenol A type or a female mold epoxy resin, poly glycidyl ether of polyhydric alcohol, Epoxy compounds, such as poly glycidyl ether of N, N, N, and 'N' \*\*TETORAGURISHIJIRU meta-xylylene diamine and sorbitol EO adduct, 2, 2 \*\*BISU hydroxymethyl butanol tris [3-(1-aziridiny) propionate], Aziridine compounds, such as diphenylmethanebis- 4, 4'-N, and N' \*\*JIECHIREN urea, Toluylene di-isocyanate (TDI), diphenylmethane diisocyanate (MDI), Crewed MDI, hexamethylene di-isocyanate (HDI), meta xylene diisocyanate (XDI), Polyisocyanate compounds, such as polymethylene polyphenyl polyisocyanate and a denaturation thing of the above-mentioned substance, There are carbodiimide compounds, such as a diisopropylcarbodiimide, dicyclohexylcarbodiimide, and a polycarbodiimide obtained by the carbon-dioxide-removal condensation reaction of aromatic diisocyanate. As a commercial item, there are UCARLNK XL-29SE (trade name of UnionCarbide), Stabaxol (trade name of ReinChemie), Carbodilite (proprietary product name of NISSHINBO INDUSTRIES, INC.), and EPO crossing (trade name of NIPPON SHOKUBAI Co., Ltd.). In this, an epoxy compound and a carbodiimide compound are preferred in respect of reactivity and an adhesive property. The most desirable compound that gives many functions of this invention in this is a carbodiimide compound.

[0020]In order to form the adhesives layer of this invention, the polyurethane emulsion which contains a cross linking agent by a case is applied to the surface which becomes a side which touches the adherend of a heat contraction nature film by gravure printing, screen-stencil, micro photogravure, reverse, a comma coating machine, etc. as the coverage in this case -- as solid content --  $0.3\text{-}8\text{g/m}^2$  -- desirable --  $0.5\text{-}5\text{g/m}^2$  -- it is chosen in the range of  $1\text{ - }3\text{ g/m}^2$  still more preferably. If less than this, it cannot reveal sufficient adhesion performance, and if too large, after pasting adherend, it not only checks the non cohesiveness in ordinary temperature, but moisture will permeate a glue line and alkali resistance will fall.

[0021]When providing a printing layer in the covering material of this invention, providing between a film base and an adhesives layer is preferred, but if it is a request, it can also provide in an adhesives layer and the surface of an opposite hand. However, since a printing layer lacks alkali resistance, acid resistance, and alcohol resistance as an object for reuse bottles, it is required to provide a printing layer between a film base and an adhesives layer.

[0022]When equipping adherend, about a reuse bottle. Even if it carries out a dipping to sodium hydroxide solution 4% at 80 \*\* for 5 hours, a white blush mark, Even if it carries out a

dipping to the alkali resistance and pH 3 hydrochloric acid aqueous solution which do not produce exfoliation and shrinkage for 24 hours, a white blush mark, Since the alcohol resistance which does not produce a white blush mark, exfoliation, and shrinkage is required even if it carries out a dipping to the mixed solution of the acid resistance and ethanol 20% which does not produce exfoliation and shrinkage, and 80% of water for 24 hours, it is required to adopt complete adhesion so that water may not trespass upon an adhesion side. Thus, after applying adhesives to a film base, it is made to usually dry at the temperature of 60-70 \*\*, and an adhesives layer is made to form.

[0023]In 100 \*\*, the heat shrinkage of the heat contraction nature adhesion coating material of this invention is chosen so that a transverse direction (main shrinkage direction) will be not less than 30% and a lengthwise direction (direction vertical to a main shrinkage direction) may turn into not less than 40% of a transverse direction, and 10% or less of a lengthwise direction preferably 15% or less.

[0024]

[Example]Next, an example explains still in detail. Measurement of the physical properties in each example was performed by the following methods.

[0025](1) The sample was cut out from heat shrinkage rate covering material to 100-mm square, this was immediately moved into chilled water after the dipping for 30 seconds at a 100 \*\* glycerin bath, length [ of a lengthwise direction and a transverse direction ] L (mm) was measured, and it calculated according to the following formula.

$$\begin{aligned}\text{熱収縮率 (\%)} &= (100 - L) / 100 \times 100 \\ &= 100 - L\end{aligned}$$

[0026](2) Pile up the covering material of two sheets cut out by 100 mm of non cohesiveness square so that an adhesives layer may face each other, and neglect it at 40 \*\* for 24 hours, inserting into the glass plate of two sheets of the same size, and impressing the load of 10 g/cm<sup>2</sup> from a top. Subsequently, after holding at 23 \*\* for 2 hours, it exfoliated and the following standards estimated the film of two sheets.

O : without resistance, although there is exfoliation \*\*:resistance, x:adhesion of it which can be exfoliated is done and it cannot be exfoliated. [0027](3) Cool at 23 \*\* and neglect it for 2 hours, after changing temperature and heating for 10 minutes, pasting together to a glass plate the covering material cut out by adhesive property [ of 100 mm ] square via an adhesives layer, and impressing the load of 50 g/cm<sup>2</sup>. Subsequently, the film was exfoliated from the glass plate. The temperature performs the above-mentioned heating at intervals of 10 \*\* in 60-120 \*\*, pastes up, and it becomes impossible exfoliating was searched for, the minimum temperature was made into adhesion temperature, and the following standards estimated.

O : in not less than 100 \*\*\*\*:adhesion temperature, 80-90 \*\*:adhesion temperature is

[ adhesion temperature ] 70 \*\* or less. [0028](4) It real-equipped with the covering material which carried out the glass bottle wearing nature adhesives layer inside, and was made into the shape of an envelope using the heat shrinkage film wearing line of a glass bottle. The film temperature in that case was about 90 \*\*. This result was observed and the following standards estimated.

O : -- with [ it can equip satisfactorily and ] wrinkles and no crease -- \*\*:wearing is possible -- wrinkles and crease generating x:wearing are impossible but [0029](5) The dipping of the glass bottle which was made to carry out heat contraction of the alkali-proof covering material to a glass bottle, and was heat-treated for 10 minutes at 120 \*\* after wearing was carried out to 80 \*\* 4% sodium hydroxide solution for 5 hours, the existence of a white blush mark, exfoliation, and shrinkage was observed after rinsing, and the following standards estimated.

O : -- there are not a white blush mark, exfoliation, and shrinkage -- the white blush mark of appearance fitness \*\*:some -- it exfoliates, and it is shrunken, and it is and there are x:white blush mark, exfoliation, and shrinkage -- an appearance defect [0030](6) The dipping of the glass bottle which was made to carry out heat contraction of the acid-proof covering material to a glass bottle, and was heat-treated for 10 minutes at 120 \*\* after wearing was carried out to the hydrochloric acid aqueous solution of PH3 for 24 hours, the existence of a white blush mark, exfoliation, and shrinkage was observed after rinsing, and the same standard as (5) estimated.

[0031](7) The dipping of the bottle of the glass which was made to carry out heat contraction of the alcohol resistance covering material to a glass bottle, and was heat-treated for 10 minutes at 120 \*\* after wearing was carried out to 20% ethanol / 80% water mixed liquor for 24 hours, the existence of a white blush mark, exfoliation, and shrinkage was observed after rinsing, and the same standard as (5) estimated.

[0032]As a resin composition which uses as the main ingredients the polypropylene system copolymerization resin which constitutes example 1 interlayer, Ethylene 4.6-mol% of ethylene-propylene random copolymers [ 38 % of the weight of ] (melting point of 135 \*\*), A butene 22.7-mol% of butene-propylene random copolymers [ 38 % of the weight of ] (melting point of 128 \*\*), 4 % of the weight of polybutene resin (the Mitsui Chemicals, Inc. make, trade names "TAFUMA M-2481", melting point of 75 \*\*), 20 % of the weight of petroleum resin (the Arakawa chemicals company make, trade names "Al Cong P-140", melting point of 140 \*\*), The above-mentioned ethylene-propylene random copolymer is used as both surface layers, Carrying out tenter extension 8 times in a transverse direction at 60 \*\*, and loosening a transverse direction 8% within the tenter succeedingly, after extruding from a T die at 200 \*\* so that it may become three layers, and carrying out cooling solidification with a 40 \*\* cooling roller from a respectively separate extrusion machine. It annealed for 5 seconds at 55 \*\*, and the 50-micrometer-thick heat contraction nature olefin system film was obtained (the thickness of

each class is 5 micrometers/40 micrometer/5 micrometer). Subsequently, corona treatment was performed for one side of this film. The surface tension of the treated surface was 430 microN/cm. After carrying out the usual printing to the corona treatment side of this film, to a printing surface. As opposed to urethane system emulsion (Konishi make, trade name "bond CVC880") 100 weight section. It is a gravure roll (32 micro of version \*\*) about the adhesives solution which added carbodiimide cross-linking agent (Konishi make, trade name "cross linking agent D") 10 weight section and leveling agent (Asahi Glass Co., Ltd. make, trade name "Sir chlorofluocarbon 141") 0.2 weight section, and was mixed. It dried at spreading and 60 \*\* by 180 meshes, and the heat contraction nature olefin film with adhesives was obtained. The coverage of adhesives was  $1.5\text{g/m}^2$  as solid content. The physical properties of this film are shown in Table 1.

[0033]In example 2 Example 1, the heat contraction nature olefin film with adhesives was obtained like Example 1 except [ all ] not adding the carbodiimide cross-linking agent of a formula of the adhesives solution to apply. The coverage of adhesives was  $1.4\text{g/m}^2$  as solid content. The physical properties of this film are shown in Table 1.

[0034]In example 3 Example 1, Instead of urethane system emulsion (Konishi make, trade name "bond CVC880") 100 weight section of a formula of the adhesives solution to apply, polyester system emulsion (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make, trade name "fine textile ES-2200") 100 weight section. The heat contraction nature olefin film with adhesives was obtained like Example 1 except [ all ] having used. The coverage of adhesives was  $1.5\text{g/m}^2$  as solid content. The physical properties of this film are shown in Table 1.

[0035]In comparative example 1 Example 1, It is made to be the same as that of Example 1 except [ all ] having used acrylic adhesion emulsion (Konishi make, trade name "bond CE560") 100 weight section instead of urethane system emulsion (Konishi make, trade name "bond CVC880") 100 weight section of a formula of the adhesives solution to apply. The heat contraction nature olefin film with adhesives was obtained. The coverage of adhesives was  $1.6\text{g/m}^2$  as solid content. The physical properties of this film are shown in Table 1.

[0036]In comparative example 2 Example 1, Instead of urethane system emulsion (Konishi make, trade name "bond CVC880") 100 weight section of a formula of the adhesives solution to apply, EVA system emulsion (CHUO RIKA KOGYO Corp. make, trade name "Rikabond Aqua textile EC-3200") 100 weight section. The heat contraction nature olefin film with adhesives was obtained like Example 1 except [ all ] having used. The coverage of adhesives was  $1.5\text{g/m}^2$  as solid content. The physical properties of this film are shown in Table 1.

[0037]

[Table 1]



		実 施 例			比 較 例	
		1	2	3	1	2
熱収縮率 (%)	横方向	5 1	5 1	5 1	5 1	5 1
	縦方向	5	5	5	5	5
非粘着性		○	○	○	×	○
接着性		○	○	○	×	△
ガラスびん装着性		○	○	○	×	△
耐アルカリ性		○	×	×	×	×
耐酸性		○	△	×	×	△
耐アルコール性		○	×	△	×	×

[0038]

[Effect of the Invention]When fabricating the heat contraction nature adhesion coating material of this invention to tubed and equipping a glass bottle with it, for example, heat contraction of it is carried out convenient with heating, Since it can paste up thoroughly and also has alkali resistance, acid resistance, and alcohol resistance when a glass surface is covered and it heats further, it is especially suitable as an object for returnable glass bottles.

[Translation done.]